

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60255106  
PUBLICATION DATE : 16-12-85

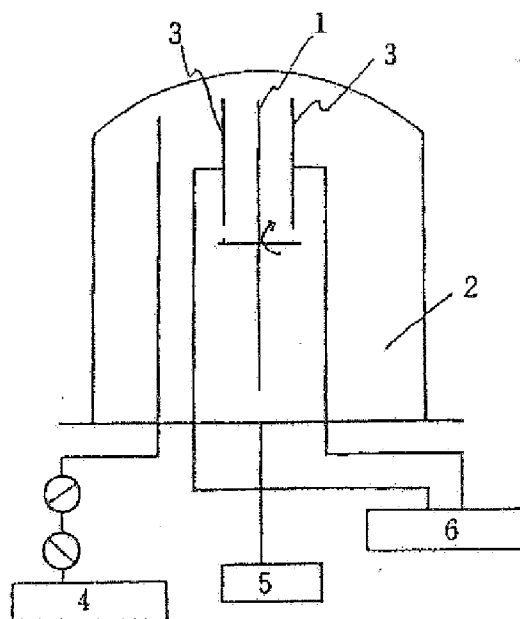
APPLICATION DATE : 31-05-84  
APPLICATION NUMBER : 59111562

APPLICANT : NIPPON CHEMIPHAR CO LTD;

INVENTOR : HARAGUCHI TOSHIHIDE;

INT.CL. : B01D 13/00 B01D 13/04 B01D 53/22

TITLE : COMPOSITE MEMBRANE FOR GAS SEPARATION



ABSTRACT : PURPOSE: To provide the titled composite membrane for gas separation having high permeability and selectivity and excellent mechanical strength, workability, resistance to chemicals, and durability by forming a thin film consisting of poly (perfluoro chemical) on the surface of a porous supporting membrane.

CONSTITUTION: A porous supporting membrane is fixed on a rotary disk 1 of a plasma polymerization device. A monomer of a perfluoro chemical such as perfluorotributylamine is vaporized while evacuating the inside of a chamber 2 to fill the inside of the chamber with the vaporized monomer. Then glow discharge is generated between electrodes 3 while rotating the rotary disk 1, and a thin film of the poly(perfluoro chemical) is formed on the surface of the supporting membrane while plasma-polymerizing the perfluoro chemical to obtain the composite membrane for gas separation.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A) 昭60-255106

⑯ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 01 D 13/00  
13/04  
53/22

識別記号

庁内整理番号

B-8014-4D  
C-8314-4D  
B-8314-4D

⑰ 公開 昭和60年(1985)12月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑱ 発明の名称 気体分離用複合膜

⑲ 特 願 昭59-111562

⑳ 出 願 昭59(1984)5月31日

㉑ 発 明 者 小 川 滋 福岡市中央区警固2の9の31  
㉒ 発 明 者 原 口 俊 秀 福岡市中央区桜坂2-11-17  
㉓ 出 願 人 日本ケミフア株式会社 東京都千代田区岩本町2丁目2番3号  
㉔ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

気体分離用複合膜

2. 特許請求の範囲

1. 混合気体から特定の気体を分離する膜であつて、多孔性支持膜とその表面又は孔を充塞してその表面に形成したポリ(パーフルオロケミカル)からなる薄膜とから形成される複合膜よりなる気体分離用複合膜。

2. ポリ(パーフルオロケミカル)がポリ(パーフルオロトリブチルアミン)である特許請求の範囲第1項記載の気体分離用複合膜。

3. ポリ(パーフルオロケミカル)が、パーフルオロケミカルをプラズマ重合して得られたものである特許請求の範囲第1項又は第2項記載の気体分離用複合膜。

3. 発明の詳細な説明

本発明は混合気体に対し選択透過性を有し、特定の気体を分離することができる複合膜に

関する。特に本発明は、膜分離法により、空気が酸素富化空気を製造する際に、空気の透過量が大きく、かつ酸素の選択透過性がすぐれた分離膜として好適に使用し得る気体分離用複合膜に関する。

近年、混合気体中から特定の気体を分離するための膜分離技術の進歩は著しく、あるものは工業的規模で実用化されている。

一方、空気が酸素富化空気を得ることは、循環器疾患、脳卒中、慢性肺疾患等の治療として、製鉄、ガラス、セメント等の高熱を要する工場において、また養魚、発酵、薬水の微生物処理等において極めて重要である。

而して、斯かる気体分離に使用される膜は、高透過性、高選択性があり、かつ機械的強度、加工性、耐薬品性、耐久性等が優れていることが要求される。

このような実情から、従来、当該条件を具備した膜を提供するための多くの研究がなされ、すでに多くの報告がなされている。就中、

透過性及び選択性の高い薄膜を多孔性支持膜の表面に形成した複合膜がその主産をなしている。しかし、これまで知られている当該薄膜は、透過性、選択性が充分でなかったり、また強度、耐薬品性等が劣っているなどの欠点があり、必ずしも満足できるものではなかった。

そこで、本発明者は、上記欠点を克服せんと鋭意研究を行った結果、パーフルオロケミカルを重合して得られるポリ(パーフルオロケミカル)の薄膜が上記条件を具備することを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、混合気体から特定の気体を分離する膜であって、多孔性支持膜とその表面又は孔を充塞してその表面に形成したポリ(パーフルオロケミカル)からなる薄膜とから形成される複合膜よりなる気体分離用複合膜を提供するものである。

本発明において、多孔性支持膜は当該技術分野において一般に使用されているものは何

れも使用できる。その材質としては、例えば、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリステレン、セルロースアセテート、ポリカーボネート等の高分子樹脂、和紙、不織布、合成紙、酒紙、布、雲母等が挙げられる。支持膜の厚さは強度が充分であれば特に制限されないが、一般には1.0~1mmのものが好ましい。また支持膜の空孔率は30~90%が好ましく、その孔径は0.01~1.0μmが好ましい。この多孔性支持膜は平膜でも中空膜でもよいが、特に外径1mm~2.0mmの中空繊維膜がよい結果を与える。

本発明複合膜の薄膜を構成するポリ(パーフルオロケミカル)を製造するために使用される単量体、すなわちパーフルオロケミカルは、分子量300~700の液体で、人工血液の素材として研究された化学的及び生物学的に極めて安定なものであり、その代表的なものとしてはパーフルオロデカリン、パーフルオロオクタデカリン、パーフルオロトリブ

チルアミン、パーフルオロトリブチルアミン、パーフルオロブチルテトラヒドロフラン等が例示されるが、就中特にパーフルオロトリブチルアミンが好ましい。

ポリ(パーフルオロケミカル)はこれらのパーフルオロケミカル単量体を重合することによって製造することができるが、プラズマ重合法を用いるのが好ましい。本発明の複合膜は、多孔性支持膜の表面、また必要に応じて該孔を充塞するようにその表面にポリ(パーフルオロケミカル)の膜層を形成させるとことによって得られる。ポリ(パーフルオロケミカル)の膜層を形成する方法としては、ポリ(パーフルオロケミカル)を多孔性支持膜の表面にハケ塗、スプレー塗、静電塗、つけ塗、転がし塗、遠心力塗、しごき塗、ローラ塗、真空蒸着塗、タンボ塗、ヘラ塗する方法、パーフルオロケミカルの単量体又は低分子量ポリマーを適当な濃度を加えて蒸発させた後、グロー放電させるとによりプラ

ズマ蒸気化し、当該支持膜表面に重合させながら塗布するプラズマ蒸着塗法、または上記単量体又は低分子量ポリマー液に多孔性支持膜を浸漬して孔中に単量体等を含浸させ、プラズマ重合して塗着する方法等を用いることができる。このポリ(パーフルオロケミカル)の薄膜の厚さは、気体の透過量からすると1.0μm以下、特に0.5μm以下が好ましいが、あまり薄くするとピンホールの発生及び強度の問題が生ずるので、0.1~1.0μmが好ましい。

上記パーフルオロケミカルのプラズマ重合法は、本発明者によって見出されたものであるが、例えばパーフルオロトリブチルアミンのプラズマ重合は、10kHzの放電下では、放電圧力0.03mmHg、出力50W、電極間距離6cm、放電時間25分の場合に最も酸素透過特性のよい薄膜が得られる。

このようにして得られた本発明の複合膜は、後述するように、酸素透過速度は $2.1 \times 10^{-5}$  (cc(stp)/cm<sup>2</sup>·sec·mmHg)、酸素の分離係数

( $P_{O_2}/P_{N_2}$ )は3.6以上と極めて大きいので、これを用いて空気から約50%の酸素富化空気を得ることができる。

次に実施例を挙げて説明する。

#### 実施例1

市販の多孔質ポリプロピレンフィルム(厚さ25 $\mu$ 、最大孔径0.2 $\mu$ ×0.02 $\mu$ 、空孔率38%、商品名ジュラガード240、ポリプラスティック社製)を第1図に示したベルジャー型プラズマ重合装置の直径3.5cmの回転円板(1)上に固定する。全容積約5.9Lのチャンパー内を真空排気しながら、先にセットしたモノマーのパーフルオロトリブチルアミン( $N(C_4F_9)_3$ 、分子量671.1、蒸気圧1.15mmHg(37℃)製造フカ、販売和光純薬)を蒸気化しチャンパー内を蒸気で満たし、最終的に0.3mmHgの圧力とする。そして、フィルムを固定した回転円板を1rpsの回転速度で回転させながら、出力50W電極間距離6cm、および電極面積15cm×15cmの条件で1.0KHzのグロー放電を発生させ、

25分間放電した。ただしフィルムが電極間の放電フレーム中に帯電する実際の時間は放電時間の約1/2とみなされる。従って、フィルムが放電フレーム中に止まっているとした場合の正味の最適滞留時間は12分、つまり約375秒程度である。

その結果、多孔質ポリプロピレンフィルム上にパーフルオロトリブチルアミンより得られた再現性の良い酸素透過特性の良好なピンホールのない薄膜が形成され、複合膜が得られた。

#### 実施例2

市販のセルローズアセテート膜(厚さ0.1mm平均孔径0.025 $\mu$ 、空孔率80%、商品名ミリポアVS、日本ミリポア社製)を用いて、以下実施例1と同様の操作、条件で行なって複合膜を得た。

#### 実施例3

実施例1で得た複合膜を用いて、その性能試

- 7 -

- 6 -

験を行ない、膜特性を求めた。まず走査電子顕微鏡(SEM)写真を撮り、その膜状態を観察した。その結果、膜厚は1 $\mu$ 程度でピンホールは全く認められなかった。

つぎに複合膜のガス透過速度を通常の容積法および圧力法により測定した。その結果は表1のとおりである。

表1 複合膜の気体透過特性

気体	透過速度 (cc(stp)/ $\mu$ sec cmHg)	分離係数
He	$1.9 \times 10^{-4}$	3.3
H <sub>2</sub>	$1.0 \times 10^{-4}$	1.7
CO <sub>2</sub>	$5.9 \times 10^{-5}$	1.0
O <sub>2</sub>	$2.1 \times 10^{-5}$	3.6
Ar	$8.9 \times 10^{-5}$	1.5
N <sub>2</sub>	$5.8 \times 10^{-5}$	1.0

25℃、1気圧

- 9 -

表1から明らかな如く、酸素の透過速度は $2.1 \times 10^{-5}$  (cc(stp)/ $\mu$ sec cmHg)で、窒素のそれは $5.8 \times 10^{-5}$  (cc(stp)/ $\mu$ sec cmHg)であり、分離係数( $P_{O_2}/P_{N_2}$ )は3.6であった。従って、理論的には49.6%の酸素富化空気が得られる。

また、複合膜の表面分析はX線光電子分光法により分析した。その結果、複合膜(薄膜)はC、F、O、Nの元素からなり、 $-CF_2-$ 、 $-CF_3$ の構造を含むものであった。

更に複合膜をセットした円筒状の密閉系透過係数測定用セルをそのまま利用して、一方より空気(21%酸素、79%窒素)を加圧し、他方より複合膜を通過させた酸素富化空気を分離し、ガス-四重極質量分析装置(Gas-Mass Spect)により分析した結果41%の酸素富化空気が得られた。尚これと理論値の相違は測定誤差によるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明複合膜を製造するためのベル

- 10 -

ジャー型プラズマ重合装置の説明図である。

以 上

出願人 日本ケミフア株式会社

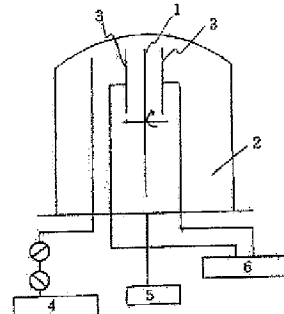
代理人 弁護士 有 賀 三 幸

弁護士 高 野 登 志 雄

弁護士 小 野 信 夫



第 1 図



- 1. 回転円板
- 2. チャンバー
- 3. 電極
- 4. 単量体
- 5. ポンプ
- 6. 高周波電力

-11-

手 続 補 正 書 (自 発)

昭和 60 年 8 月 29 日

特許庁長官 宇 賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 59 年 特 許 願 第 111562 号

2. 発明の名称

気体分離用重合膜

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住 所 東京都千代田区岩本町2丁目2番3号

名 称 日本ケミフア株式会社

代表者 丑 山 圭 三

4. 代 理 人

住 所 東京都中央区日本橋人形町1丁目3番6号(〒103)

共同ビル 電話(669)9911

氏 名 (6870) 弁護士 有 賀 三 幸

住 所 同 上

氏 名 (7756) 弁護士 高 野 登 志 雄

住 所 同 上

氏 名 (8632) 弁護士 小 野 信 夫

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

(1) 明細書中、第4頁第2行

「ポリスルホン、」とある次に「ポリエーテ  
ルスルホン、」を挿入する。

(2) 同第6頁第16行

「場合に」とあるを「場合に、また13.55MHz  
の放電下では、放電圧力0.04mmHg、出力  
50W、電極間距離6cm、放電時間150秒  
の場合に」と訂正する。

(3) 同第8頁第16行

「複合膜を得た。」とある次に行を換えて次  
文を挿入する。

「実施例3

市販のポリスルホン製の中空糸（直径240  
μ、肉厚80μ）を用いて、十字管型プラス  
マ重合装置内にパーフルオロトリブチルアミ  
ンの蒸気を圧力0.04 mmHgで満たし、出力  
50W、電極間距離6cm、電極面積14cm×  
14cmの条件で13.56 MHzのグロー放電を  
発生させ、150秒間放電した。

その結果、中空糸上にパーフルオロトリブ  
チルアミンより得られた酸素透過特性の良好  
（分離係数  $O_2/N_2 = 2.7$ ）な複合膜が得ら  
れた。」

(4) 同第8頁第17行

「実施例3」とあるを「実施例4」と訂正す  
る。

(5) 同第10頁第17～18行

「尚これと---によるものである。」とある  
を削除する。